

УДК 541.64.539.3

ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ФОРМЫ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОПЛАСТОВ

© 1998 г. Г. П. Гончарук, М. И. Кнуянц, А. Н. Крючков, Е. С. Оболонкова

Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70

Поступила в редакцию 08.07.97 г.
Принята в печать 04.12.97 г.

Исследованы механические свойства резинопластов на основе ПЭНП и резиновых порошков из изношенных шин, полученных различными методами. Показано, что морфология резиновой крошки, зависящая от способа ее получения, оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные свойства композитов. При неизменной форме частиц резиновой крошки прочность и относительное удлинение при разрыве композитов повышаются с увеличением удельной площади порошка. При неизменной удельной площади поверхности порошка указанные характеристики материала уменьшаются с повышением концентрации частиц с неразветвленной поверхностью.

Переработка и утилизация изношенных шин в настоящее время является экологически актуальной проблемой в первую очередь из-за больших объемов их накопления. Основной способ переработки – последовательное измельчение с получением резиновой крошки и порошков различной дисперсности. В настоящее время в мире существует ряд технологий переработки шин, различающихся методом получения высокодисперсных продуктов (резиновой крошки) на последней стадии измельчения: криогенный, валковый, высокоскоростного реза, упругодеформационный [1]. Основными отличиями этих технологий являются температурный режим измельчения и характер воздействия на перерабатываемый материал. В результате резиновая крошка, полученная различными методами, отличается формой, удельной площадью и степенью окисленности поверхности [1, 2]. Параметры, учитывающиеся при выборе технологии измельчения, – стоимость линии и энергозатраты на измельчение; при этом практически не рассматривают свойства получаемой резиновой крошки и возможность ее использования.

Увеличение объемов переработки старых шин сдерживается ограниченной областью применения продуктов переработки резиновой крошки и порошков. В связи с этим актуально использование резиновой крошки в качестве дисперсного эластичного наполнителя в композиционных материалах на основе термопластов (так называемые резинопласти). Изучение влияния способа получения резиновых порошков на их

структурную и свойства резинопластов позволит более обоснованно подходить к выбору той или иной технологии измельчения и является весьма актуальным.

В настоящей работе исследованы резинопласти на основе ПЭНП (марка 16803-070) и следующих дисперсных эластичных наполнителей из амортизованных шин: тонкоизмельченный резиновый порошок, полученный валковым способом; резиновая крошка, полученная упругодеформационным измельчением, и резиновая крошка, измельченная криогенным способом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассев резиновых крошек по фракциям осуществляли на стандартном наборе сит по стандартной методике на установке СИИГ-2. Для предотвращения агломерирования каждой фракции рассев проводили в присутствии металлических шаров. Резинопласти с содержанием крошки 60 мас. % изготавливали на одношнековом лабораторном экструдере с диаметром шнека 32 мм и отношением длины шнека к диаметру, равным 12, имеющим три зоны обогрева. Температура по зонам составляла $T_1 = 120^\circ\text{C}$, $T_2 = 150^\circ\text{C}$, $T_3 = 150^\circ\text{C}$. Деформационно-прочностные свойства композиций испытывали на разрывной машине 2038-05 при комнатной температуре на образцах в виде двусторонней лопатки с размером рабочей части 5×35 мм и толщиной 2 мм при скорости растяжения 20 мм/мин. Образцы для испытания деформа-

Таблица 1. Деформационно-прочностные свойства резинопластов с различными видами крошки (по фракциям)

Способ измельчения	Размер крошки, мм	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %
Криогенный	0.1–0.2	3.2	37
	0.2–0.315	2.9	33
	0.315–0.4	3.0	28
	0.4–0.63	2.9	28
Упругодеформационный	0.1–0.2	4.6	64
	0.2–0.315	4.1	57
	0.315–0.4	3.9	46
	0.4–0.63	3.7	39
Валковый	0.1–0.2	4.4	71
	0.2–0.315	4.6	72
	0.315–0.4	4.7	68
	0.4–0.63	4.1	59

ционно-прочностных свойств готовили прессованием при 150°C в течение 10 мин при давлении 10 МПа с последующим охлаждением под этим давлением до 30°C в течение 10 мин.

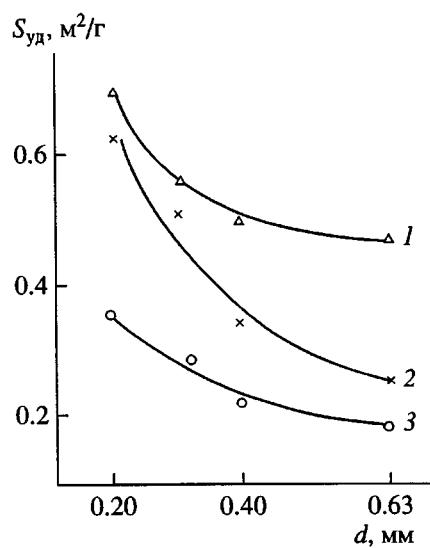


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ резиновых порошков от их размера d : 1 – измельчение на вальцах, 2 – упругодеформационное измельчение, 3 – криогенное измельчение.

Площадь удельной поверхности крошек определяли на газометре ГХ-1 по низкотемпературной сорбции аргона из аргоно-гелиевой смеси с содержанием первого 20 об. %.

Морфологию резиновых крошек изучали на электронном сканирующем микроскопе JSM-5300 LV фирмы "Jeol".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены деформационно-прочностные свойства резинопластов с различными видами крошек, отсеванных по фракциям. Видно, что наибольшее влияние дисперсность крошки оказывает на относительное удлинение при разрыве, при этом вид зависимости как прочности, так и относительного удлинения зависит от типа крошки. Свойства композитов на основе криогенной крошки практически не зависят от ее дисперсности; для крошки, полученной валковым способом, прочность и относительное удлинение незначительно уменьшаются с ростом размера частиц; для упругодеформационной крошки это уменьшение выражено значительно сильнее. Однако наиболее заметное влияние на деформационно-прочностные свойства оказывает тип крошки: независимо от дисперсности резинового порошка композиты, полученные на основе криогенной крошки, имеют существенно более низкие значения прочности и относительного удлинения.

Известно, что способ получения крошки, температурные условия и характер воздействия на материал влияют на морфологию получаемых дисперсных продуктов [1]. В свою очередь морфология наполнителя влияет на свойства композиционных материалов [3–5]. Поэтому была исследована структура резиновой крошки с использованием электронного сканирующего микроскопа и определена удельная площадь поверхности различных фракций.

На рис. 1 представлены зависимости удельной площади поверхности различных видов крошки от их размера. Из рисунка видно, что с уменьшением размера всех видов крошки их удельная площадь поверхности возрастает. При этом для крошек, полученных валковым и криогенным способами, наблюдается изменение удельных площадей поверхности на 0.1 м²/г, а для крошки, полученной упругодеформационным измельчением, увеличение удельной поверхности составляет 0.3 м²/г. Важно отметить, что для криогенной крошки у всех исследованных фракций удельная площадь

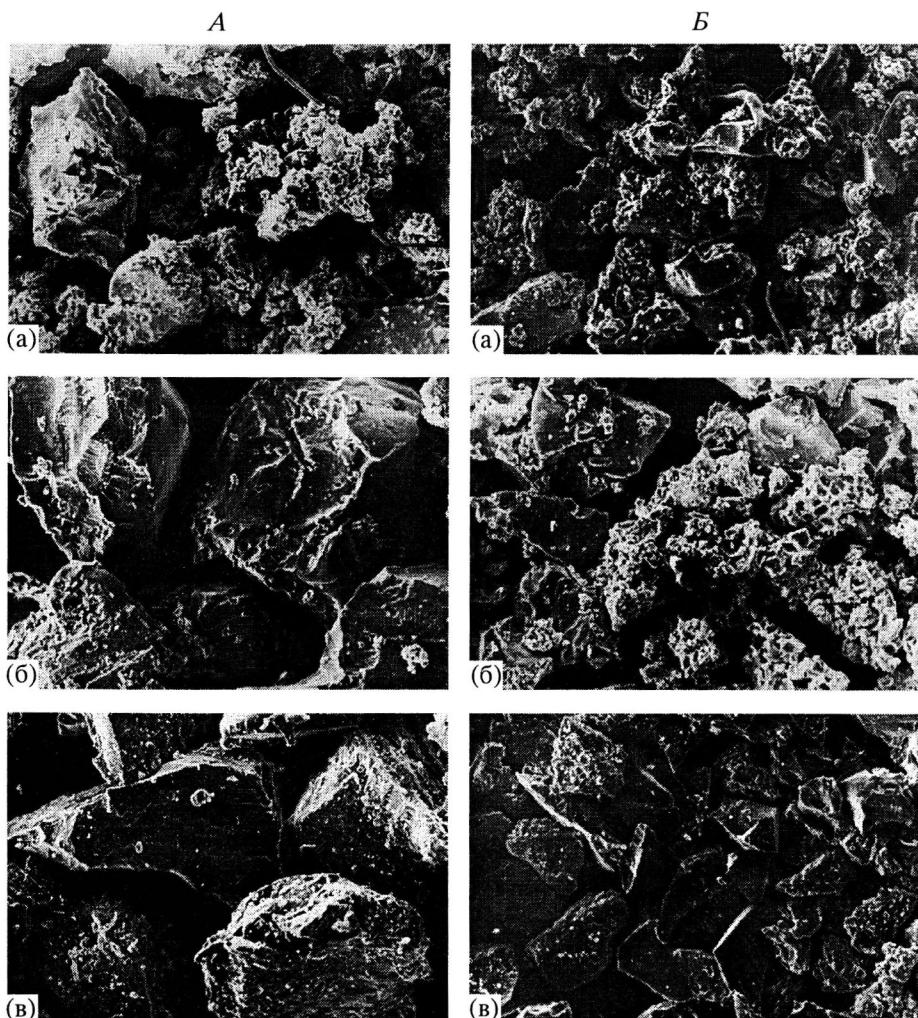


Рис. 2. Фотографии резиновых порошков размером 0.63 (A) и 0.2 мм (B), полученные на сканирующем электронном микроскопе: а – измельчение на вальцах, б – упругодеформационное измельчение, в – криогенное измельчение. $\times 100$.

поверхности существенно ниже, чем для валковой и упругодеформационной.

На рис. 2 приведены электронные микрофотографии крошек, полученных различными способами. Из рисунков видно, что форма частиц крошки сильно отличается в зависимости от способа получения. Криогенная крошка вне зависимости от фракции преимущественно состоит из частиц правильной формы с гладкой поверхностью. Крошка, полученная валковым способом измельчения, независимо от размера имеет в большей степени сильно развитую, "пушистую", "снегообразную" поверхность. Для упругодеформационной крошки характерно изменение формы частиц в зависимости от размера: крупные фракции в основном содержат частицы с гладкой поверхностью, похожие на криогенную крошку, а мелкие – в основном с сильно развитой поверхностью, похожие на валковую крошку.

Таким образом, из электронно-микроскопических исследований следует, что площадь удельной поверхности крошки и ее изменение от размера частиц определяется в основном морфологией.

Известно [6], что для композиционных материалов деформационно-прочностные свойства зависят от взаимодействия на границе раздела фаз наполнитель–матрица и, следовательно, должны зависеть от площади поверхности наполнителя.

На рис. 3 представлена зависимость прочностных и деформационных свойств резинопластов, содержащих полученные различными методами резиновые порошки, от их удельной поверхности. Из экспериментальных данных следует, что независимо от способа получения резинового порошка деформационные и прочностные свойства

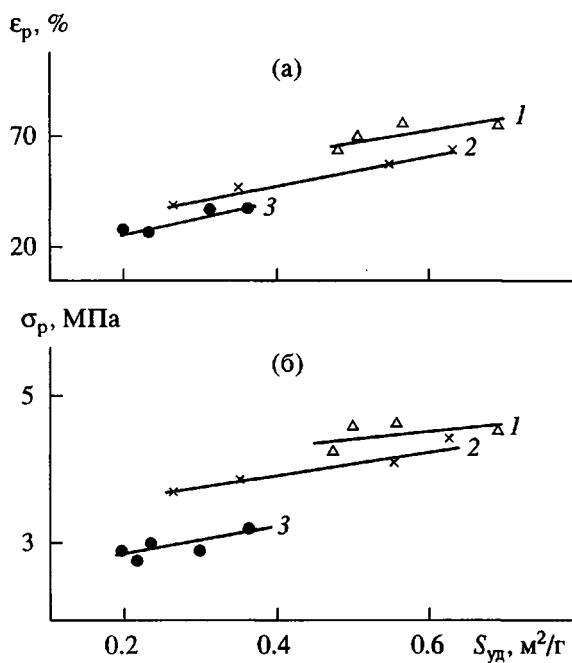


Рис. 3. Зависимость относительного удлинения ϵ_p (а) и прочности при разрыве σ_p (б) резинопластов от удельной поверхности S_{yd} резиновых порошков: 1 – измельчение на вальцах, 2 – упругодеформационное измельчение, 3 – криогенное измельчение.

резинопластов понижаются с уменьшением удельной поверхности. Вместе с тем, при одной и той же удельной поверхности порошков свойства резинопластов на основе криогенной резины хуже, чем у резинопластов с упругодеформационной крошкой. В свою очередь, свойства последней ниже, чем свойства резинопластов на основе

валковой крошки. По всей видимости, свойства резинопластов определяются не только удельной поверхностью крошки, но и конкретной формой частиц.

Можно предположить, что наличие гладких поверхностей крошки, что характерно в первую очередь для криогенной и в меньшей степени для упругодеформационной крошек, приводит как к большей концентрации напряжений, так и к уменьшению межфазного взаимодействия на границе матрица–наполнитель. Это в свою очередь приводит к возникновению большего количества опасных дефектов нарушения сплошности при растяжении композитов, что способствует более раннему разрушению.

Для подтверждения этого предположения были изготовлены резинопласти на основе комбинаций криогенной и валковой крошек фракции 0.315–0.4 мм. Деформационно-прочностные свойства этих резинопластов представлены в табл. 2. Как видно, даже незначительное (10%) присутствие криогенной крошки приводит к резкому понижению прочности и разрывного удлинения. Следующая область понижения свойств (50–80% криогенной крошки), по-видимому, связана с возникновением еще более опасных дефектов – двух гладких поверхностей резины, разделенных полимерным связующим. В таком дефекте концентрация напряжения вероятно выше, чем в случае контакта через полимерную матрицу гладкой и разветвленной поверхности крошки.

Таким образом, морфология резиновой крошки, зависящая от способа ее получения, оказывает существенное влияние на деформационно-прочностные свойства композитов.

Таблица 2. Деформационно-прочностные свойства резинопластов на основе комбинаций крошек, полученных криогенным и валковым измельчением

Состав крошки в резинопласте*, %	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Удельная площадь поверхности, m^2/g
100/0	4.4	68	0.57 (эксперимент)
90/10	3.6	51	0.538 (расчет)
70/30	3.4	44	0.484 (расчет)
50/50	3.4	43	0.430 (расчет)
20/80	3.5	33	0.349 (расчет)
0/100	3.0	31	0.295 (эксперимент)

* В числителе – количество крошки, полученной измельчением на вальцах, в знаменателе – криогенным измельчением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дроздовский В.Ф. // Каучук и резина. 1993. № 1. С. 36.
2. Соловьев Е.М. // Каучук и резина. 1994. № 4. С. 36.
3. Урядов В.Ю., Толобов С.В., Соловьев Е.М. // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. Ярославль, 1991.
4. Физикохимия многокомпонентных полимерных систем / Под ред. Липатова Ю.С. Киев: Наукова думка, 1986. Т. 1.
5. Rajalingam P., Sharpe J., Baker W.E. // Rubber Chem. and Technol. 1993. V. 66. № 4. P. 664.
6. Титов Д.Л., Першин С.А., Кнунянц М.И., Крючков А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 8. С. 1353.

Effect of the Specific Surface Area and the Shape of Rubber Crumb on the Mechanical Properties of Rubber-modified Plastics

G. P. Goncharuk, M. I. Knunyants, A. N. Kryuchkov, and E. S. Obolonkova

*Institute of Synthetic Polymeric Materials, Russian Academy of Sciences,
Profsoyuznaya ul. 70, Moscow, 117393 Russia*

Abstract—The mechanical properties of rubber-modified plastics based on LDPE and rubber powders prepared from scrap tires by various methods were examined. It was found that the rubber crumb morphology, which depends on the preparation procedure, significantly affects the stress-strain properties of the composites. The strength and the breaking elongation of the composites were increased with increasing specific surface area of the powder, the particle shape of rubber crumb being unchanged. The above properties of the materials were impaired as the concentration of particles with undeveloped surface was increased, the specific surface areas of the powders being equal.